

# 固体内燃焼波面の観察

(昭和31年12月10日受理)

長田英世・中森一誠

(九州工業大学)

過酸化バリウムクロム酸鉛系延時薬を用いて、写真及びX線により燃焼波面の状態を観察し、それより反応機構を解析した。燃焼は光の濃淡のある縞に応じて断続的に進行する。この燃焼反応には二つの反応即ち低温反応と高温反応があり、低温反応によつて反応は進行しつつ、高温反応を引き起し、これが熱連鎖的に進行する反応である。また伝播反応を行う因子は、憎熱粒子の前面への投射と赤熱反応生成物の接触であると考えられる。延時薬中に芯糸として綿糸、ガラス繊維、銅線を用いてこれらの影響を検討してみると、銅線は反応を加速させる性質を有するが、熱伝導度の小さな綿糸やガラス繊維は加速性が余りないことが判った。また燃焼波面は外側被覆と芯糸との相対的な熱性質によつて支配せられ、これによつて波面の形状が決定せられる。

## I. 緒言

固体混合物系の燃焼反応の性質を検討する目的で、過酸化バリウムクロム酸鉛系の延時薬を用い、これの燃焼波面を写真及びX線を用いて観察した結果に就て述べる。硫酸鉛系に就ては既に東大正田教授の報告<sup>1)</sup>があるが、過酸化バリウムクロム酸鉛系延時薬の燃焼特性も、結論的には同氏の報告と同様な結果が得られた。即ち波面は光の濃淡を示す縞に応じて断続的な進行を行う。反応は二種に大別され、伝播反応はそのうちの低温反応によつて生じ、これに続いて高温反応が生起せられる熱連鎖的な反応である。伝播機構は高温憎熱状態に於ける生成物粒子の未反応層への投射、及び未反応層への生成物の接触による熱伝導が考えられる。反応伝播は添加物により大きな影響を受けると思われるので、添加物として銅線、ガラス繊維、綿糸等を芯糸として用い、その影響を検討した処、外側被覆とこれら芯糸との相対的熱容量の差に依り、波面の形状が変化することが明らかとなつた。

## II. 使用延時薬の燃焼反応

$PbCrO_4, 40 : BaO_2, 60$  の混合物の反応性を示差熱分析法<sup>2)</sup>を用いて検討し、この結果を図1に示す。使用延時薬は  $160^\circ C$  附近より徐々に発熱分解を生じ、次第に自己加熱を行いつつ  $260^\circ C$  で発火する。発火前反応 (Preignition Reaction) は発火点より数10度低温で開始せられ、徐々に系内への熱の蓄積が生じ、所謂熱連鎖的な反応によつて発火は生ずると考えられる。従つて後述の如く、この発火前反応を促進せしめるような加熱源を未反応の火薬系内に導入すれば、反応伝播は容易になり反応は促進せられる結果となることは明らかである。

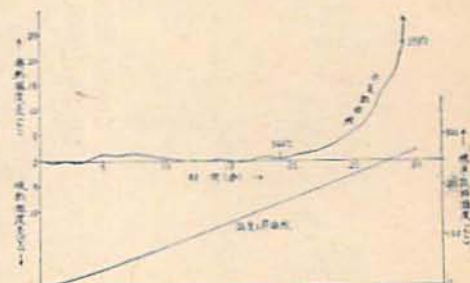


図1

## III. 映画による観察

反応終端に於ける波面の吹き出しを Bell & Howell 社製 16mm のカメラで64軸で撮影した結果を図2に示す。図2は銅管中に装填した場合であつて、無芯糸の場合は管壁より発火する。芯糸にガラス繊維及び綿糸を用いた場合も無芯糸の場合と同様に波面先端は一定の点ではなくて管壁より現われる。銅芯を用いた場合には銅線周囲より発火する。即ち芯糸により波面は凸型となつていようと思われる。

図3にガラス管に装填した場合を示す。この場合木綿、ガラス繊維、銅線いづれの場合も芯線周囲より発火するが、無芯糸の場合は一定した点より波面は現わ

芯なし 綿糸1本 ガラス繊維芯 銅線

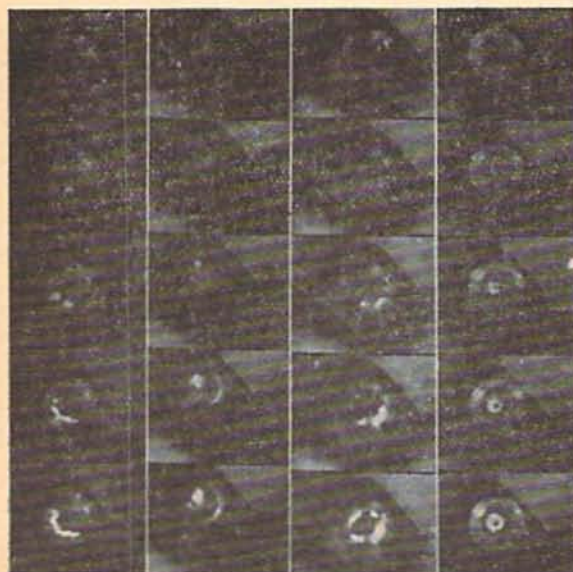


図2 銅管

芯なし 綿糸1本 ガラス繊維芯 銅線

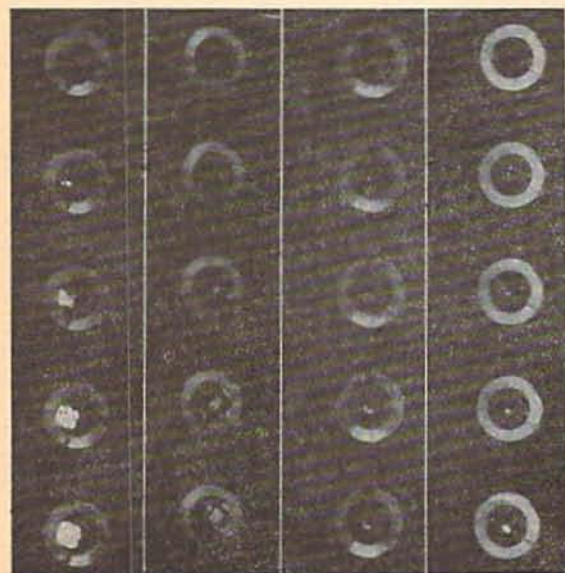


図3 ガラス管

れない。外側被覆を変えることに依つて、同一芯線の場合でもその吹き出しが相異してくるから、波面は被覆材質と芯線との間の相対的な熱的性質の差によつて反応面の形状が変化することが明らかとなつた。

#### IV. 写真による観察

波面の形状をよく観察出来るように、石英管壁に芯線置いて延時薬を装填比重が 2.0~2.2 程度になるように装填し、点火後数秒後に波面をユニカを用いて  $1/100 \sim 1/50$  秒で撮影した。波面の伝播速度は平均 0.2~0.3cm/sec 程度であるから撮影中に於ける波面移動は余りなく波面の状態を写真は示しているとしてよからう。図4(次頁参照)にこの結果を示す。

(イ) 無芯糸の場合には点火後波面は反応伝播方向に垂直となる傾向を示すが、一定の形状とはならず縞をつくつて伝播し、末端は管壁より吹き出す。

(ロ) 綿糸及びガラス繊維を芯糸に用いた場合は、いずれの場合も点火面より約 2cm 過ぎた点附近より凸型となり、その後一定波型で反応は伝播し、芯糸周囲より吹き出す。

(ハ) 銅線を用いた場合は点火面より 1cm 附近より波面は凸型となり、反応が進行するに従い波面は更に伸びて次第に鋭い凸型となる。即ち波面通過距離に比例して鋭い凸型を示す加速性が認められ、末端に於ては銅線周囲より吹き出す。

(ニ) フューズ (m.p. 180°C) の場合は 1.5cm 附近より波面は凸型となるが、その後波面は一定形状で変化は認め難く、末端ではフューズ周囲より波面が現われる。

(ホ) 装填の際に銅線を入れ、装填終了後この銅線を抜き去り、中空孔をつくる。この場合には、点火後 0.5cm 附近より波面は中空孔に沿つて伸び始め、熔融した赤熱粒子が前方に放出せられ、伝火の状態で反応伝播を生じ、凸型は銅線の場合よりも鋭くなる。

#### V. 伝播機構の考察

燃焼波面の形状は反応生成物残渣より考察出来ることは既に正田教授が指摘しているが、 $PbCrO_4$ - $BaO_2$  系延時薬の反応残渣の形状は図5の通りで、写真観察による波面の状態はそのまま残渣として鏡目となつて残つていたので、燃焼の写真とこの残渣の形状とに基づいて反応伝播の機構を考察することは可能である。これによると外側被覆と芯糸附近では、残渣は黄色を帯び、残渣断面を見ると、最外層は黄色で次第に中心に向い緑色より黒緑色となる。黒緑色域は  $Cr_2O_3$  や  $BaO$  等を生成する高温反応域であり、黄色域は反応が余り進行していない低温反応域であ

る。この低温反応域は冷却効果による低温反応であろう。薬の装填比重を大きくすると、低温反応域の厚さは次第に薄くなる事が判明した。即ち多量の熱を発生する反応を行はせると冷却効果に打勝ち低温反応を行う領域はすまなくなつて来る。(IV)による実験結果では、反応伝播中に生成物は後方に押し出される現象が暫々認められ、また中空孔の場合熱粒子の前方への

投射が認められることから、無ガス系と称するものも圧力上昇を生ずるわけで、従つて反応伝播は前方へ投射せられる熔融熱粒子に依るものと、高温赤熱状態の融体（恐らく液態であろう）の未反応層への接触の二つの機構が考えられよう。そして反応伝播は冷却効果の加わつた低温反応が見掛け上、支配的とならう。使用延時薬の発火点は  $260^{\circ}\text{C}$  で  $160^{\circ}\text{C}$  附近より熱連

心系

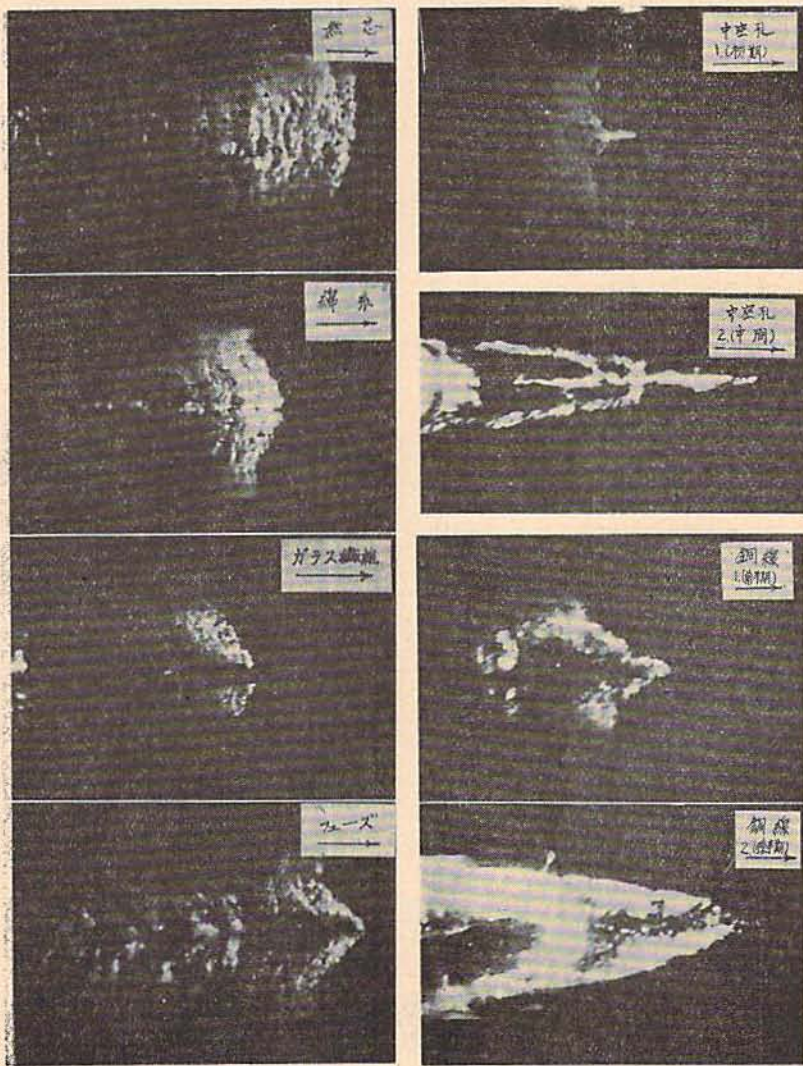


図 4

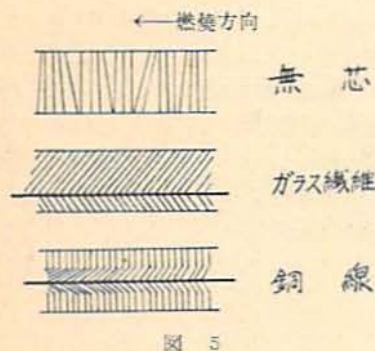
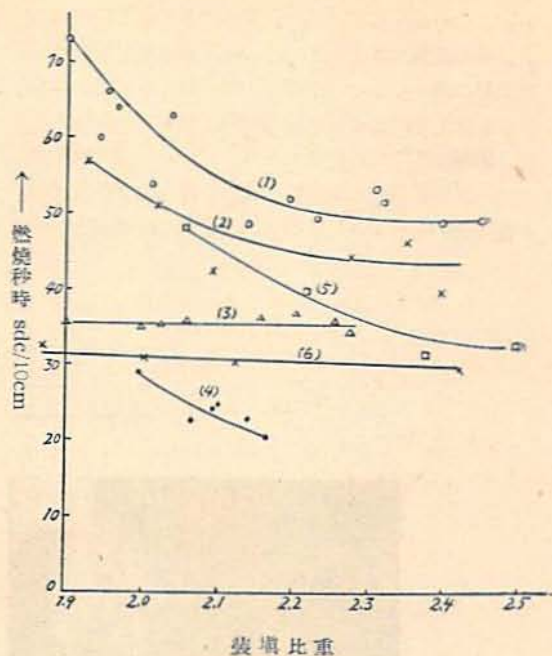


図 5

鎖的な発火前反応を行うことは明らかであるから、芯糸が波面を凸型に導くのは発火前反応を容易に行はしめると考えられる。無芯糸の場合による外側被覆面からの発火面吹き出しや、芯糸周囲よりの吹き出しは、これら不活性体自体は反応域より熱を奪う冷却効果を行い、その冷却過程では自体の熱的性質により冷却効果をあげつつ、自体の温度が上昇し、また熱伝導により未反応域中にあつても周囲の薬よりある長さに見つては温度上昇が生じ、これに接触する未反応域時薬の温度上昇を促進せしめ発火前反応を容易に行わしめるようになり、その結果反応面を凸型にすることが可能となる。外側被覆と芯糸との相対的熱性質によつて波面形状が決るのは銅管装填とガラス管装填の場合に於ける夫々の芯糸の作用の差が生ずる現象によつて説明つけられる。

## VI. 装填比重の影響

比重と燃焼速度との関係は図6で示される。装填比重を上昇せしめると燃焼速度が大となる。装填比重が大ということは薬間に存在する空間の減少を意味し、従つて比重小なる場合に比較すれば相対的に多量の熱粒子の未反応層への投射が行われ多量の薬の同時反応という効果を生ぜしめる結果となり、また空間減少による空隙の熱絶縁効果の減少により接触による熱伝播が容易に行われ反応伝播速度は大となる。高温粒子の未反応域への透過拡散は薬による抵抗増加と共に減少する筈であろうから、伝播の主因子は熱的な接触反応と考えられよう。銅線と綿糸を芯糸とした場合にやはり伝播速度は比重と共に大きくなるが、ガラス繊維の場合には本実験の比重範囲では比重の影響を受けない。これに就ては明確な解釈は得られないが、速度が速いことは単位時間に反応する薬量が大なることを意味し、熱伝導度のよい「銅線はこの影響を受けて加速性を増す。熱源増加の速度は伝播速度に比例する



- (1) 無芯 (2) 綿糸芯 (3) ガラス繊維芯 (4) 銅線芯 (5) 眞鍮管(無芯) (6) 眞鍮管(ガラス繊維芯)

図 6

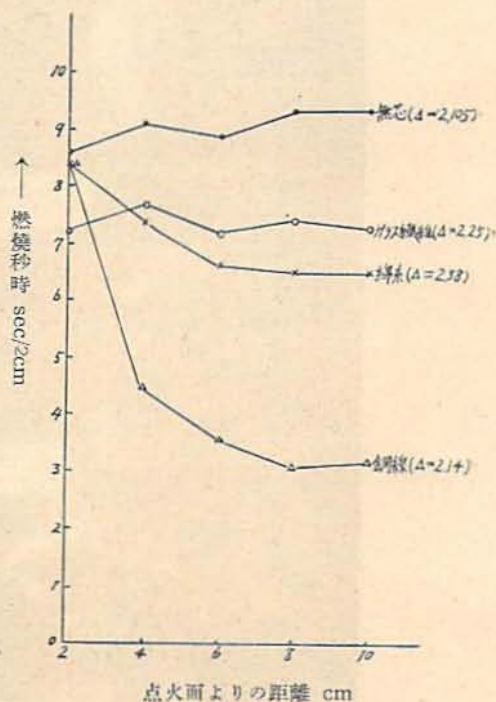


図 7

から無芯の場合と平行になる。綿糸の場合は自体が可燃性であるから発火点以上には加熱せられず、速度は延焼薬の伝播速度に従い無芯と平行になる。ガラス繊維の場合は恐らく熱容量が温度により大きな影響を受け温度上昇と共に熱容量が大となり、融点以上では熔融して繊維の熱的性質は余り変化せず、比重の影響を受けることがないであろうと思われる。

次に加速性を示すために石英管を10cmにして、2cm毎に燃焼秒時を求めこれを図7に示す。銅線の場合には初期に急激な反応伝播の加速性を認めるが、ガラス繊維や綿糸では余りこの傾向は認められず液面は凸型となつても一定形状の凸型で反応伝播を行うことが明らかとなつた。

### VII. 黒色火薬に及ぼす芯糸の影響

黒色火薬中に芯糸を加えた場合を図8に示す。黒色火薬の場合には銅線のみが液面を凸型とし、ガラス繊維、綿糸は何等変化を認められない。これは生成物が殆んどガスとなり、芯糸への熱源としての作用時間も短かく、従つて熱伝導度の小なるものは大きな影響を示さないであろう。また銅線の加速性が認め難いのは反応域の反応量は大体一定であると共に、反応生成物の反応域系外への逸散と熱伝導とがある平衡状態になる為であろう。

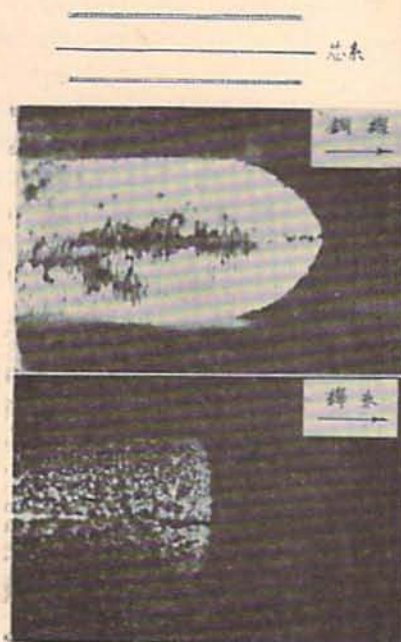


図 8



図 9



図 10

### VIII. 芯糸の熱的性質の影響

石英管中に二本の銅線を平行に入れ各々の直径を変化せしめて波面の状態を検討する。銅線自体の熱伝導度は変わらないが、直径の大小により熱容量は相異なる。小なるものは熱容量が小であるから温度上昇は大となる。したがつて波面は細い方が先行する。これを図9に示す。両波面の衝突面の軌跡は長く尾を引き、高温で残存する時間が長い、この衝突面での加熱による加速効果は本実験の試料長の範囲では認め難く、波面が凹型から三角形に変化するのは、小なる方の加速性により波面がくづれて行くと考えられる。即ち幾何学的に促進効果の大きな方へ長く伸びて波面は凹型から三角形に変化すると考えるのが妥当と思われる。

次に1本の銅線と、これと同じ太さの銅線を四本撻り合せて比較をすると図10の如く4本撻り合せの方が速度が速くなる。これは燃るといふ効果は熱的には各々が独立であつて絶縁的に近い状態にあり、4本の線を別々に入れたのに近い作用を行うのであろう。4本附近の反応量は同一時間には1本に比較して多量とな

り、それだけ4本の線は受熱量が多くなり、反応は単線の場合より加速せられる。勿論この際若干の空隙は捻り合せ附近に出来て、その間で伝火現象も生ずるであろうが、その効果は大きなものではなからう。以上銅線に就て述べたが、ガラス繊維、綿糸の場合も同様な現象が得られる。

### IX. 金属管内の燃焼伝播

金属管内の燃焼伝播は写真法によつては撮影が出来ない。そこで高圧のX線を照射して燃焼状態を観察することにした。X線は工業用X線発生装置を用いて最高250kVの電圧で2mAの電流を用いてX線を発生せしめ、これを試料に約10~15秒照射し、管球からの距離は60cmでX線増感紙を使用して撮影した。図11には市販導火線の燃焼状態を示す。印画にすると明

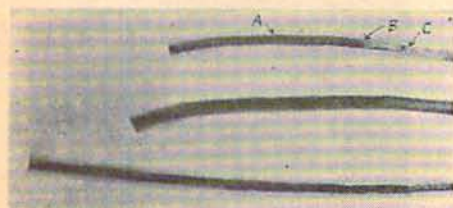


図 11

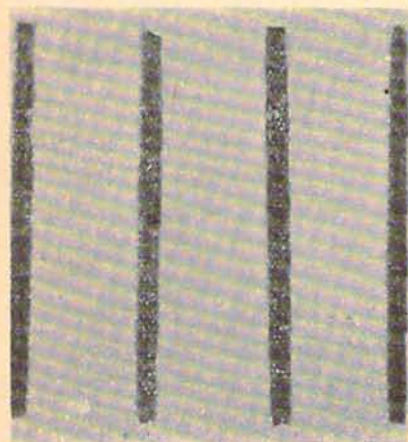


図12 装填写真

確ではないが、(A)は未燃焼部、(B)は燃焼帯で(C)は反応終了をした生成物である。麻糸に接触する部分は幾分凸型を示すようであるが、之は明確ではなく導火線波面は一定とならないと考える方が妥当であろう。

次に金属管(Al管)中に於ける装填状態を検討する。之を図12に示す。この装填方法は火薬を数回に亘

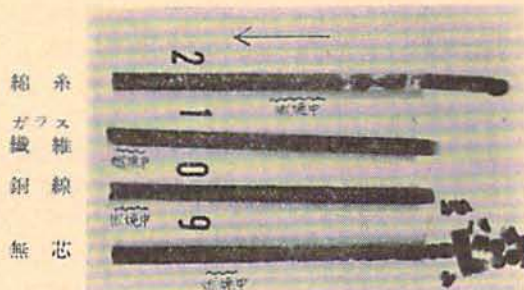


図 13

り圧搾する方法であつて、図より明らかな如く、丁度竹の節のような装填状態である。火薬の燃焼速度は実験(VI)によつてその装填比重により影響をうけるからこのような方法で火薬を装填すれば、火薬の薬長が長くなるに従つて燃焼伝播の不均一性が生じて来ると思われる。芯糸の影響を検討する。図13に之を示す。無芯糸の場合には装填比重にも影響をうけると思われるが、燃焼生成物は鱗片状となり、管外に多量放出せられると共に管内には不規則な空隙を生ずる。一方有芯糸の場合には生成物間の空隙も比較的少ない。生成物の移動が生ずることは延時薬が無ガス反応でないことを示すものであつて一方燃焼伝播反応は圧力に比例するであろうからこのような空隙を生ずることは、単位時間に於ける燃焼速度に偏差が生ずると思われる。有芯糸の場合にかかる状態が少ないのは芯糸の作用であろうが、この理由については不明であるが、空隙の少ないことは反応伝播には好ましいことであろう。次に燃焼波面であるが印画では認めにくい、その生成物残渣の幅目よりも推定出来よう。Al管中に銅線を入れた場合には、波面は凸型となりガラス繊維の場合にはほぼ進行方向に対して垂直な状態で、綿糸の場合には不規則な波面が生じていると思われる。即ち外側被覆に熱伝導のよいものを使用した場合には銅線の如きもののみが、波面を凸型にして熱伝導の悪いガラス繊維や木綿の効果は認められないことが明瞭となつた。

### X. 結 論

以上の結果により次のような結論が得られる。

- 1) 延時薬の燃焼反応は低温反応と高温反応に分けられ、低温反応が生起すると高温反応を引き起し、之が未反応層中に低温反応を生起せしめるような連鎖的の反応を繰返す。(両反応の機構に就ては後述する。)
- 2) 反応伝播は装填比重が大になるに従い速くなることから、伝播因子としては赤熱熔融体の前面への投

射及びこれの接触反応が考えられる。

3) 燃焼波面は外側被覆と芯糸との相対的な熱性質によつて支配せられ、これによつて波面の型状は決定せられる。

4) 芯糸に銅の如き熱伝導度の良いものを使用すると波面は次第に加速せられるが、ガラス繊維や綿糸の如きものは加速性が認められず一定速度での伝播が行われる。

5) 衝突波面での温度上昇はある程度生ずるがこれによる反応伝播の加速性は認め難い。

本実験に就て御教示を賜つた本学吉田銀次郎教授及びX線撮影に就て多大の御援助を賜つて東洋化工横浜工場の服部工場長並びに小河内氏、実験を補佐した本学研究員藤井純君に深甚の謝意を表す。

(昭和31年度秋季研究発表会にて要旨報告)

文 献

- (1) 米田・疋田 (火焔 16 85 ('55))
- (2) 例えば S. Gordon and C. Campbell (Fifth Symposium on Combustion. 277 ('55))

Observation of Combustion Wave Fronts in  $PbCrO_4$ - $BaO_2$  Mixtures.

By

Hideyo Osada and Issei Nakamori

The combustion waves in  $PbCrO_4$ - $BaO_2$  mixtures has been photographed with the results that

- (1) The reaction proceeds in two steps. At first the lower temperature reaction proceeds, and in turn this causes the higher temperature reaction. Both reactions may be the thermal chain reactions. The lower temperature reaction plays a main role in the propagation of combustion wave fronts.
- (2) The velocity of combustion wave in solid depends upon its loading density and it is governed not only by the heat

conduction in solid phase but also by the diffusion hot particles of the reaction products into the reacting powders.

- (3) The shape of combustion wave front is deformed by the relative thermal quantities of the outer envelopes to the middle yarn in the powders. If we use copper as a middle thread, and aluminum as an envelope, the wave front accelerates along the copper line and becomes convex, but glass fibre or cotton yarn as the middle thread has no such effects.
- (The Kyushu Institute of Technology)